

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Pat ntschrift
11 DE 4004220 C 1

21 Aktenzeichen: P 40 04 220.0-45
22 Anmeldetag: 12. 2. 90
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 4. 91

51 Int. Cl. 5:
H01 M 8/14
H 01 M 8/06
H 01 M 4/86
H 01 M 4/96

DE 4004220 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Koch, Hans-Helmut, Dipl.-Betriebsw., 5600
Wuppertal, DE

74 Vertreter:

Peerbooms, R., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 5600
Wuppertal

72 Erfinder:

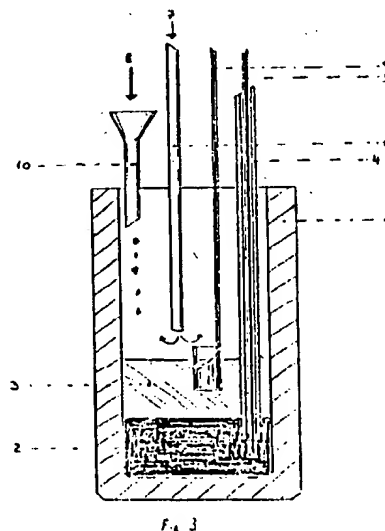
gleich Patentinhaber

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 5 70 600
DE-PS 92 327
CH 78 591

54 Elektrochemisches Halbsystem zur Anwendung in galvanischen Hochtemperatur-Brennstoffelementen

Gezeigt und beschrieben ist ein elektrochemisches Halbsystem (Elektrode) zur Verwendung in galvanischen Hochtemperatur-Brennstoffelementen, das einen schmelzflüssigen Elektrolyten enthält und eine indirekte galvanische Verbrennung von festem Kohlenstoff ermöglichen soll. Das Halbsystem enthält eine Metallschmelze (2), z. B. Zinn, die in Kontakt mit dem Elektrolyten (3), z. B. einem äquimolekularen Gemisch aus Na_2O_3 , Li CO_3 und S_1O_2 , steht, in welches bei Stromfluß Metallionen von der Metallschmelze übergehen. Dem Elektrolyten wird fester Kohlenstoff (bei 8) als Primär-Brennstoff in einer solchen Menge zugeführt, daß beim Stromfluß die Mengen und Konzentrationen der an der potentialbestimmenden und stromliefernden Reaktion teilnehmenden Stoffe durch einen Brennstoffkonversionschritt unverändert bleiben.



DE 4004220 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein elektrochemisches Halbsystem (Elektrode) zur Anwendung in galvanischen Hochtemperatur-Brennstoffelementen, bei dem Kohlenstoff einem Elektrolyten aus Carbonatschmelze zugeführt und galvanisch verbrannt wird. Ein solches Halbsystem (Elektrode) dient dazu, in Kombination mit einem geeigneten Halbsystem entgegengesetzten Vorzeichens (Gegenelektrode) die chemische Energie der Verbrennungsreaktion $C + O_2 \rightarrow CO_2$ direkt in elektrische Energie umzuwandeln.

Die Idee, Kohlenstoff und kohlenstoffhaltige Verbindungen galvanisch zu verbrennen, taucht schon um die Jahrhundertwende auf. So wurden beispielsweise — wie aus den DE-PS 92 327 und CH-PS 78 591 bekannt ist — Hochtemperatur-Brennstoffzellen beschrieben, bei welchen eine der Elektroden aus festem Kohlenstoff besteht, der gegen eine sauerstoffumspülte Metallelektrode gekoppelt und galvanisch verbrannt wird. Diese vom Standpunkt der Energieverwertung sehr vorteilhaften Elemente weisen zwei schwerwiegende Nachteile auf, die ihrer Verwirklichung im technischen Maßstab entschieden im Wege stehen:

1. Kohlenstoff in kompakter Form hat eine zu geringe Reaktionsoberfläche und vermag nur wenig Strom zu liefern.
2. Kohlenstoff in dispergierter Form eignet sich wegen schlechter oder fehlender Leitfähigkeit nicht als Elektrodenmaterial.

Auf der anderen Seite — wie aus den CH-PS 78 591 und DE-PS 5 70 600 bekannt ist — wurden Systeme vorgeschlagen, bei welchen Gase wie CO oder CH_4 Verwendung finden, welche in einem vorgeschalteten Schritt aus Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigem Material gewonnen werden. Diese Elemente weisen allerdings eine zu geringe Nutzung der Primärenergie des Kohlenstoffes auf. Bei dem in der DE-PS 5 70 600 beschriebenen System, von der bei der Fassung des Oberbegriffes ausgegangen worden ist, ist die Verwendung einer Carbonatschmelze als Elektrolyt vorgesehen, der in einem Diaphragmabehälter aufgenommen ist, welcher vom Kohlenstoffgas umströmt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Halbsystem zu schaffen, das den hohen Nutzungsgrad der mit fester Kohle arbeitenden Brennstoffelemente mit einer guten Strombelastbarkeit vereinigt.

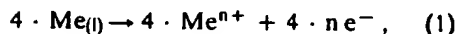
Zur Lösung dieser Aufgabe ist erfindungsgemäß vorgesehen,

- daß eine Metallschmelze als Sekundär-Brennstoff verwendet wird, deren Metall bei der Betriebstemperatur eine im Vergleich zum Kohlenstoff oder Kohlenmonoxid deutlich kleinere Affinität (freie Reaktionsenthalpie) gegenüber Sauerstoff aufweist,
- daß die Metallschmelze und die Carbonatschmelze in einem beheizbaren Tiegel aufgenommen sind und unmittelbar miteinander in Berührung stehen,
- daß die Metallschmelze an eine Stromableitелеktrode angeschlossen ist,
- daß bei Stromfluß Metall aus der Metallschmelze in Ionenform in die Carbonatschmelze übergeht, wobei der Metall/Metallionen-Übergang den potentialbestimmenden und stromliefernden Schritt

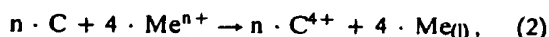
darstellt,

— und daß der Carbonatschmelze fester Kohlenstoff als Primär-Brennstoff in einer solchen Menge zugeführt wird, daß bei Stromfluß die Mengen und Konzentrationen der an der potential- und stromliefernden Reaktion teilnehmenden Stoffe durch einen Brennstoff-Konversionsschritt unverändert bleiben, indem die bei Stromfluß infolge des Überganges Metall/Metallionen verbrauchte Menge des elementaren Metalls durch einen entgegengesetzten Übergang Metallionen/Metall aufgrund der chemischen Reduktion der Metallionen in der Schmelze durch den zugeführten Kohlenstoff nachgebildet wird.

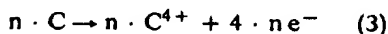
Bei der Erfindung wird ein Flüssig-Metall $Me_{(l)}$, das mit einem schmelzflüssigen Medium (elektrolytische Phase) in Berührung steht und mit den darin gelösten Ionen Me^{n+} den potentialbestimmenden und stromliefernden Teil des Halbsystems bildet



in einem nachgeschalteten Konversionsschritt durch die chemische Reduktion der vorerwähnten Metallionen durch den von außen zugeführten Kohlenstoff (Primär-Brennstoff) stetig nachgebildet



so daß es in der entsprechenden Bruttoreaktion [(1)+(2)]



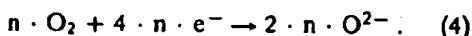
nicht mehr auftritt. Somit bleibt bei der Erfindung die Gesamtmenge des Flüssigmetalls (Sekundär-Brennstoff) auch bei Stromfluß unverändert.

Die Kriterien für die Wahl des Metalls als Sekundär-Brennstoff sind gemäß der Erfindung wie folgt:

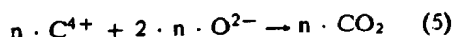
1. Das Metall liegt bei der Arbeitstemperatur in flüssigem Zustand vor.
2. Bei der angegebenen Arbeitstemperatur liegt die thermodynamische Affinität (freie Reaktionsenthalpie) des Metalls zum Sauerstoff deutlich unter der des Kohlenstoffs und Kohlenmonoxids.
3. Das elementare Metall ist unter den gegebenen Arbeitsbedingungen elektrochemisch aktiv und bildet mit den in der elektrolytischen Phase vorliegenden Eigenionen ein definierbares und reproduzierbares galvanisches Potential (Elektromotorische Kraft).

Als Elektrolyt eignen sich gemäß der Erfindung bevorzugt Carbonatschmelzen als binäre bzw. ternäre Gemische, mit oder ohne Zusätze, die einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt aufweisen und Metallionen des als Sekundär-Brennstoff bezeichneten Metalls in oxidischer Form enthalten. Insbesondere kann der Elektrolyt aus einem äquimolekularen Gemisch aus Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat und Zinnoxid bestehen.

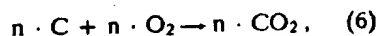
Eine bevorzugte Anwendung des Halbsystems nach der Erfindung kann durch die Kopplung mit einer Sauerstoff(Luft-)Elektrode bekannter Art realisiert werden, deren potentialbestimmende Reaktion wie folgt lautet:



Unter Berücksichtigung der Sekundär-Reaktion in der Schmelze



ergibt sich aus (3), (4) und (5) die Bruttoreaktion des Gesamtsystems (Brennstoffelement, Brennstoffzelle)



also die Verbrennungsreaktion des Kohlenstoffs bzw. die Zellreaktion des seither im technischen Maßstab nicht verwirklichten "klassischen Brennstoffelementes", nämlich fester Kohlenstoff/Schmelze/Sauerstoff(Luft-)Elektrode.

Die Erfindung wird im folgenden in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert, in der zeigen

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer unter Verwendung eines Halbsystems nach der Erfindung ausgebildeten Brennstoffzelle,

Fig. 2 ein Diagramm zur Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie, hier als Spannung V an der Brennstoffzelle ausgedrückt, verschiedener Reaktionen und

Fig. 3 eine gegenständliche Ausführungsform eines Halbsystems nach der Erfindung.

Fig. 1 zeigt eine Brennstoffzelle, bei welcher eines der Halbsysteme (Elektrode) gemäß der Erfindung als Brennstoff-Konversionselement ausgestaltet ist. Die Zelle enthält einen Regenerierkreis, in welchem das bei Stromfluß in die Salzschmelze als Ionen Me^{z+} wechselnde Metall durch den zugeführten Kohlenstoff C kontinuierlich zurückgebildet wird.

Eine bevorzugte Ausführung des Halbsystems nach der Erfindung arbeitet mit geschmolzenem Zinn (Sn) als Sekundär-Brennstoff bei einer Arbeitstemperatur von $900^\circ C$ und mit einem äquimolekularen Gemisch aus Na_2CO_3 , Li_2CO_3 und SnO_2 als Elektrolyt (Schmelze). Wie dem Diagramm in Fig. 2 entnommen werden kann, sind bei Temperaturen oberhalb von etwa $600^\circ C$ die vorerwähnten thermodynamischen Bedingungen voll erfüllt: Die freie Enthalpie (hier als Zellspannung dargestellt) der Reaktion $C + O_2 \rightarrow CO_2$ liegt bei $900^\circ C$ um etwa 10% höher als die der Reaktion $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$, und die freie Enthalpie der Reaktionen $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ und $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ liegt bei $900^\circ C$ ebenfalls noch deutlich höher als die der Reaktion $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$.

Fig. 3 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines elektrochemischen Systems, bei welchem eines der Halbsysteme gemäß der Erfindung ausgestaltet ist. Am Boden eines Tiegels 1 aus Al_2O_3 (Korund), der von außen beheizt wird, befindet sich das geschmolzene Metall 2 und darüber die Schmelze 3 der vorerwähnten Zusammensetzung. Mit Hilfe eines Stromableiters 5 aus Platin, der durch die Wände eines Al_2O_3 -Röhrchens 4 von der Schmelze getrennt ist, kann das Metall elektrisch angeköpelt werden. Durch ein separates Röhrchen 6 wird Argon 7 als Inertgas in den Tiegel eingeleitet, damit die heiße Schmelze von der Umgebung abgetrennt bleibt. Durch eine trichterförmige Vorrichtung 10 wird feingemahlene Kohle 8 (Anthrazit oder Graphit) kontinuierlich und mit einer dem Stromfluß angemessenen Rate zugeführt.

Die Gegenelektrode aus Platin 9 zählt hier nicht zur Erfindung; sie dient dazu, die Fähigkeit des Halbsystems zu demonstrieren, den elektrischen Strom zu liefern. In Abhängigkeit von der angelegten Spannung (Potentialdifferenz) zwischen den Stromableitern 5 und 9, wobei

an 5 eine positive Spannung anliegt, fließt durch die Zelle eine Stromdichte bis ca. $1 A/cm^2$, bezogen auf die Oberfläche der Phasengrenze Zinn/Carbonatschmelze. Eine ausreichende Zufuhr vom Kohlenstoff vorausgesetzt, zeigt der Metallspiegel auch nach einer andauernden Belastung keine meßbare Veränderung. Bei der vorerwähnten Stromdichte liegt die Spannungsdifferenz zwischen den Stromleitern 5 und 9 bei $0,92-0,93 V$, bei geringen Belastungen, d. h. bei ca. $0,001 A/cm^2$, bei $0,90 V$.

Ein wichtiger Vorzug des Brennstoffelementes, welches das Halbsystem (Elektrode) gemäß der Erfindung und eine Sauerstoff(Luft-)Elektrode von bekannter Art verwendet, liegt in dem hohen thermodynamischen Wirkungsgrad, der im vorliegenden Fall als das Verhältnis zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG_i der stromliefernden Reaktion und der Reaktionswärme W der Kohlenstoffverbrennung $C + O_2 \rightarrow CO_2$ zu definieren ist:

$$\eta_{th} = \Delta G_i / W \quad (7)$$

Bei dem "klassischen Brennstoffelement", d. h. fester Kohlenstoff/Schmelze/Sauerstoff(Luft-)Elektrode, ist die Verbrennungsreaktion $C + O_2 \rightarrow CO_2$ zugleich auch der stromliefernde Schritt und somit

$$\Delta G_i = \Delta G_v \quad (8)$$

wobei

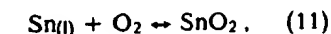
$$\Delta G_v = W - T \cdot \Delta S_v = W - T \cdot (d \Delta G_v / dT) \quad (9)$$

wo ΔS_v die Zunahme der Entropie bzw. den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsenthalpie bezeichnet. Weil die freie Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffverbrennung, bzw. die ihr proportionale Elektromotorische Kraft V , — wie in Fig. 2 deutlich erkennbar — kaum temperaturabhängig ist, kommt der thermodynamische Wirkungsgrad sehr nahe an den Idealwert von $1 = (100\%)$ heran.

Bei dem Ausführungsbeispiel gilt

$$\Delta G_i = \Delta G_v - \Delta G_r \quad (10)$$

wo ΔG_i die freie Reaktionsenthalpie der stromliefernden Reaktion



und ΔG_r die der nachgelagerten Metallreduktion durch Kohlenstoff



bezeichnen. Die maximal zur Stromerzeugung nutzbare Energie ist hier gegenüber dem Idealfall um den Betrag der freien Enthalpie der nachgeschalteten Reaktion (12) gemindert. Nach Fig. 2 ist $\Delta G_i \approx 0,9 \cdot \Delta G_v$, woraus sich für den thermodynamischen Wirkungsgrad ein Wert von ca. 0,9 (90% der primären Energie) ergibt. Demgegenüber liegt der thermodynamische Wirkungsgrad der Wärmemaschinen zur Stromerzeugung (nach Carnot) nur bei etwa 0,6 (60%).

Ein wichtiger Vorzug des Brennstoffelementes, welches das Halbsystem (Elektrode) gemäß der Erfindung verwendet, besteht in der hohen Strombelastbarkeit, die als Grundvoraussetzung angesehen werden muß, die Brennstoffelemente in einem Batterie-Verband zur

Stromerzeugung in großem Maßstab einzusetzen.

Patentanspruch

1. Elektrochemisches Halbsystem (Elektrode) zur 5
Anwendung in galvanischen Hochtemperatur-
Brennstoffelementen, bei dem Kohlenstoff einem
Elektrolyten aus Carbonatschmelze zugeführt und
galvanisch verbrannt wird, **dadurch gekennzeichnet**
net, 10
 - daß als Sekundär-Brennstoff ein Metall ver-
wendet wird, welches bei der Betriebstempe-
ratur flüssig ist und eine im Vergleich zum
Kohlenstoff oder Kohlenmonoxid deutlich
kleinere Affinität (freie Reaktionsenthalpie) 15
gegenüber Sauerstoff aufweist,
 - daß die Metallschmelze und die Carbo-
natschmelze in einem beheizbaren Tiegel auf-
genommen sind und unmittelbar miteinander
in Berührung stehen, 20
 - daß die Metallschmelze an eine Stromab-
leitelektrode angeschlossen ist,
 - daß bei Stromfluß Metall aus der Metall-
schmelze in Ionenform in die Carbonatschmel-
ze übergeht, wobei der Metall/Metallionen- 25
Übergang den potentialbestimmenden und
stromliefernden Schritt darstellt,
 - und daß der Carbonatschmelze fester Koh-
lenstoff als Primär-Brennstoff in einer solchen
Menge zugeführt wird, daß bei Stromfluß die 30
Mengen und Konzentrationen der an der po-
tential- und stromliefernden Reaktion teilneh-
menden Stoffe durch einen Brennstoff-Kon-
versionsschritt unverändert bleiben, indem die
bei Stromfluß infolge des Überganges Metall/ 35
Metallionen verbrauchte Menge des elemen-
taren Metalls durch einen entgegengesetzten
Übergang Metallionen/Metall aufgrund der
chemischen Reduktion der Metallionen in der
Schmelze durch den zugeführten Kohlenstoff 40
nachgebildet wird.
2. Halbsystem nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es mit bekannten Luft- bzw. Sauer-
stoffelektroden zwecks galvanischer Verbrennung
von festem Kohlenstoff kombinierbar ist. 45
3. Halbsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß als Sekundär-Brennstoff Zinn
bei einer Betriebstemperatur von ca. 900°C ver-
wendet ist.
4. Halbsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, da- 50
durch gekennzeichnet, daß die Carbonatschmelze
Zusätze enthält.
5. Halbsystem nach einem oder mehreren der An-
sprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der
Elektrolyt aus einem äquimolekularen Gemisch aus 55
Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat und Zinnoxid
besteht.
6. Halbsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, daß der Tiegel aus Korund
besteht. 60
7. Halbsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Stromableitek-
trode aus Platin besteht. 65

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

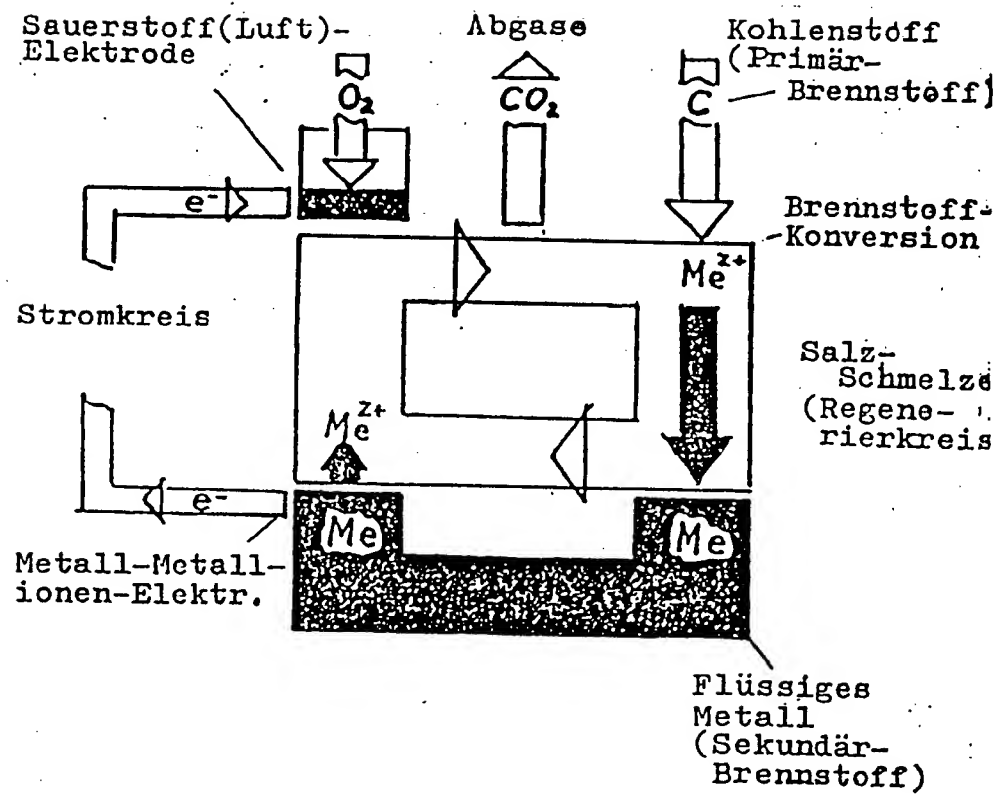


Fig. 1

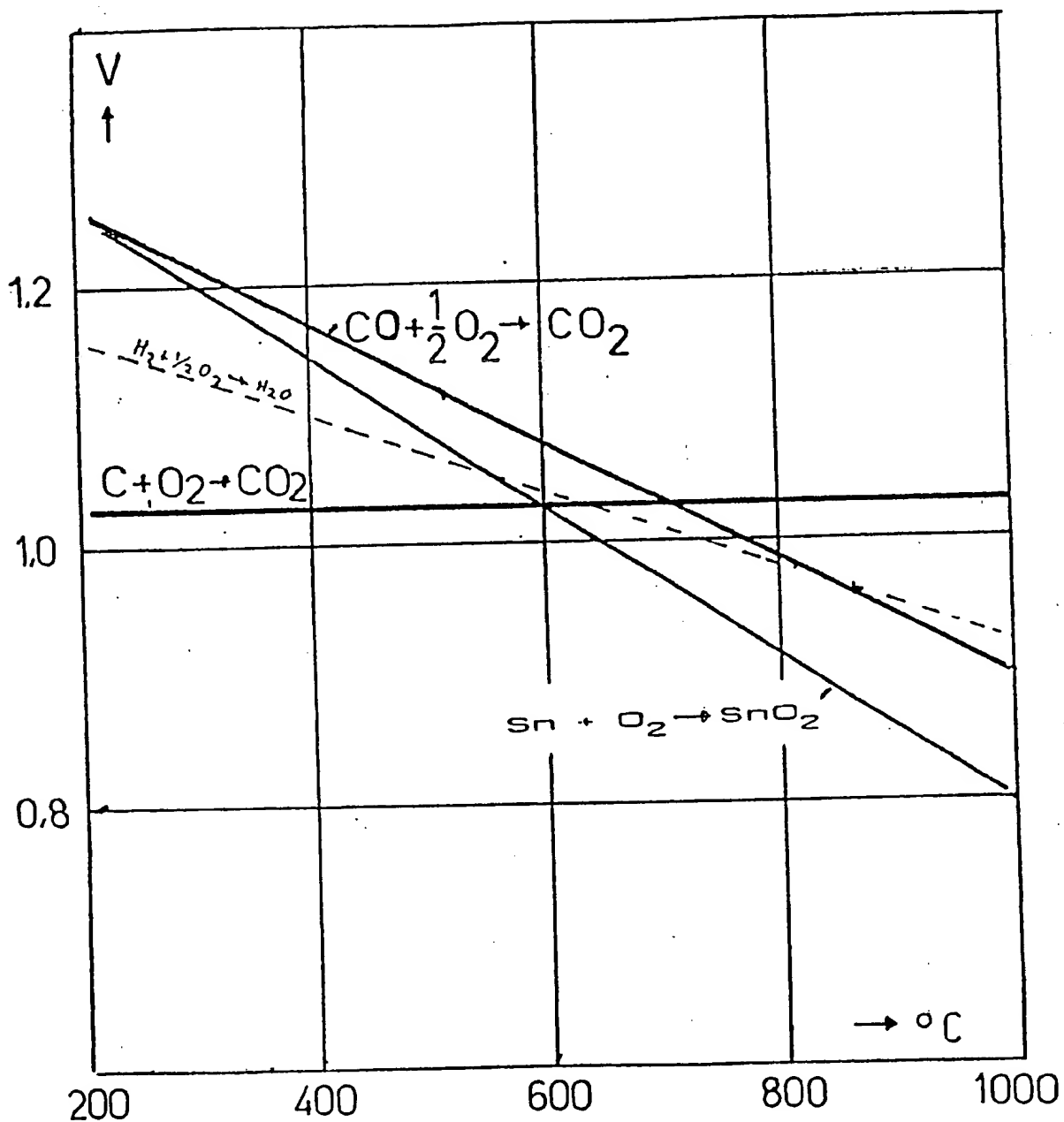


Fig. 2

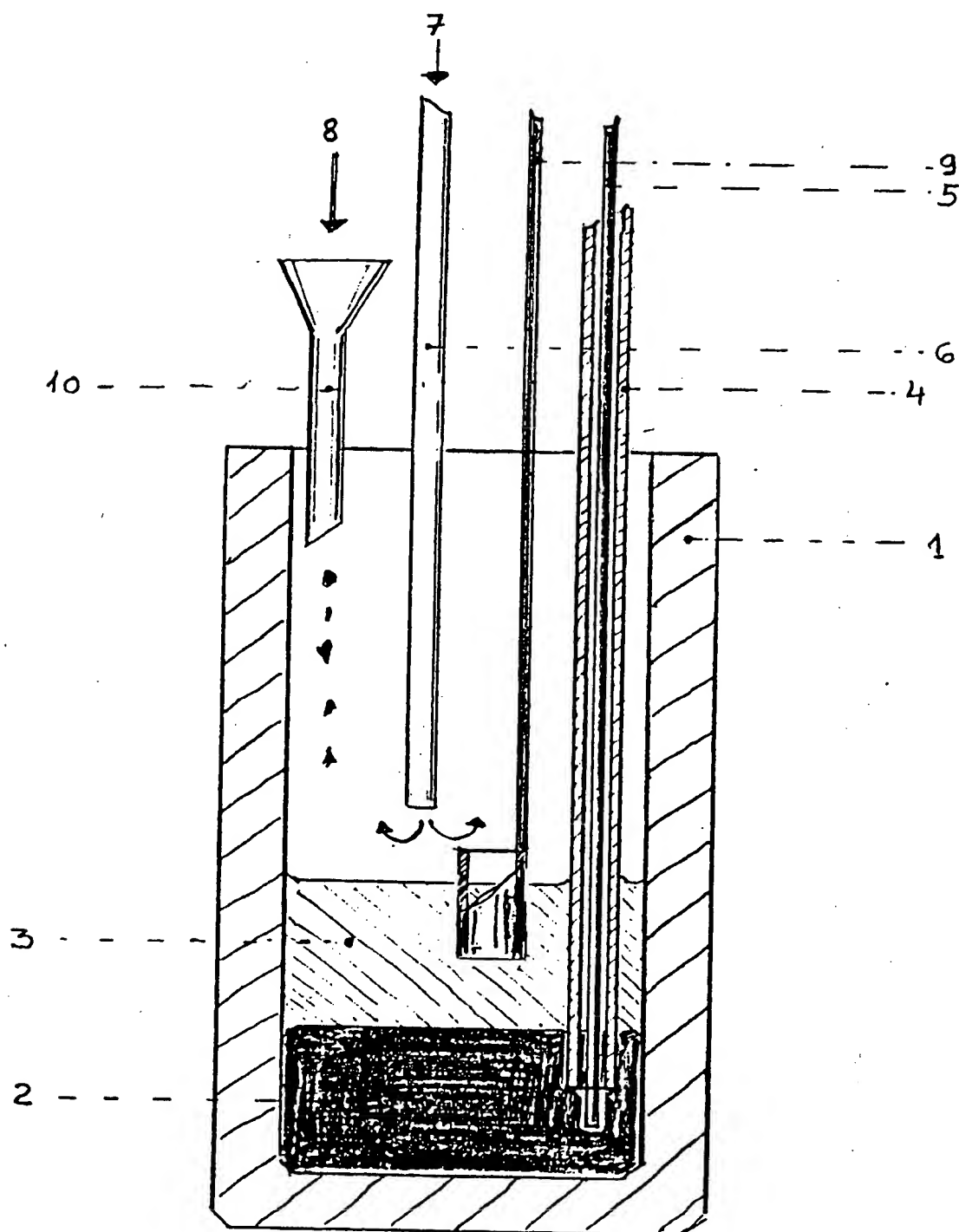


Fig. 3

Germany
[Arms]
GERMAN

[11] DE 4004220 C1

H 01 M 8/14
H 01 M 8/06
H 01 M 4/86
H 01 M 4/96

PATENT OFFICE

[21] File reference: P 40 04 220.0-45
[22] Application date: 2/12/90
[43] Date laid open to public inspection: -
[45] Date of notification that a patent was issued: 4/18/91

DE 4004220 C1

Objection can be raised within 3 months of the date on which notification is given that a patent has been issued.

[73] Patent holder:
Koch, Hans-Helmut, MBA, 5600
Wuppertal, DE

[72] Inventor:
same as patent holder

[74] Representative(s):
Peerbooms, R., Diplome in physics,
Patent attorney, 5600 Wuppertal

[56] Printed publications consulted
for the purpose of determining
patentability:
DE-PS 5 70 600
DE-PS 92 327
CH 78 591

[54] An electrochemical semi-system to be used in galvanic high-temperature fuel elements

An electrochemical semi-system (electrode), to be used in galvanic, high temperature fuel elements is depicted and described, which contains a molten electrolyte and which is intended to render an indirect galvanic combustion of solid carbon possible.

The semi-system comprises a molten metallic mass (2), tin, for example, which stands in contact with the electrolyte (3), for example, an equimolecular mixture of Na_2O_3 , LiCO_3 , S_1O_2 into which metallic ions make the transition from the molten metallic mass when an electric current flows. Solid carbon is introduced to the electrolyte [at 8] as a primary fuel in such a quantity that when a current flows, the quantities and concentrations of the substances that participate in the reaction, which determines the potential and delivers the current, remain unchanged by virtue of a fuel conversion step.

DE 4004220 C1

[German] FEDERAL PRINTING OFFICE 02.91 108 116/367

Specification

The invention relates to an electrochemical semi-system (electrode) to be used in galvanic high temperature fuel elements, in which carbon is introduced to an electrolyte consisting of a molten carbonate mass and burned by galvanic means. Such a semi-system (electrode) serves the purpose, in combination with a suitable semi-system of the opposite polarity sign (opposite electrode), of converting the chemical energy of the combustion reaction $C + O_2 \rightarrow CO_2$ directly into electrical energy.

The idea of burning carbon and compounds containing carbon by galvanic means appeared as long ago as the turn of the [last] century. Thus, for example – as is known from the German patent DE-PS 92 327 and the Swiss patent CH-PS 78 591, high-temperature fuel cells were described, in which one of the electrodes consists of solid carbon that is connected to a metal electrode that is bathed in oxygen, and burned by galvanic means. These elements, which are very advantageous from the standpoint of energy utilization, exhibit two grave disadvantages, which constitute definite obstacles to their realization on the technical scale:

1. Carbon, in compact form, has a reactive surface that is too small and can provide but little current.
2. Carbon in dispersed form, is not well-suited as a material for electrodes due to its poor conductivity, or lack of conductivity

On the other hand – as is known from the patents CH-PS 78 591 and DE-PS 5 70 600, systems were proposed in which gases, such as CO or CH₄ are used, which, in a topped step, are recovered from carbon or from material containing carbon. It is true, however, that these elements exhibit a utilization of the carbon's primary energy that is too slight. In the case of the system that is described in the German patent DE-PS 5 70 600, which served as the point of departure in framing the over-arching claim, provision is made for the use of a molten carbonate mass, which is contained within a diaphragm container that is bathed in carbon gas, as the electrolyte.

It is the underlying task of the invention to create a semi-system that unites the high degree of utilization of the fuel elements that work with solid carbon with a good ability to bear the load of a current.

For the purpose of resolving this task, provision is made, according to the invention, so

--that a molten metallic mass is used as a secondary fuel, whose metal, at the operating temperature, exhibits, in comparison to the carbon or carbon monoxide, a definitely smaller affinity (free reaction enthalpy) when compared with oxygen

--that the molten metallic mass and the molten carbonate mass are contained within a crucible that can be heated and are in direct contact with one another,

--that the molten metallic mass is connected to a shunting electrode,

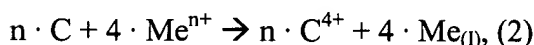
--that when current is flowing, metal from the molten metallic mass is transformed, in ionic form, into the molten carbonate mass, such that the transition from metal/metallic ion represents the step that determines the potential and provides the current,

--and that solid carbon is added to the molten carbonate as the primary fuel, in such a quantity that when current flows, the quantities and concentrations of the substances that participate in the reaction that provides the potential and the current remain unchanged by means of a fuel conversion step, in that the quantity of the elemental metal that is consumed when the current flows is reconstituted, as a consequence of the transition of metal/metallic ions by means of an opposite transition of metallic ions to metal, due to the chemical reduction of the metallic ions in the molten mass as a result of the carbon that is added.

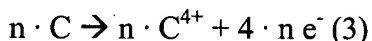
In the case of the invention, a molten metal, $Me_{(l)}$, which is in contact with a molten medium (electrolytic phase) and forms, with the ions, Me^{n+} that are dissolved within it, the portion of the semi-system that determines the potential and provides the current,



is steadily reconstituted in a topped conversion step by means of the chemical reduction of the aforementioned metallic ions by means of the carbon (primary fuel), which is introduced from the outside



so that it no longer occurs in the corresponding gross reaction [(1)+(2)]



Thus, in the case of the invention, the total quantity of the liquid metal (the secondary fuel) remains unchanged, even when current is flowing.

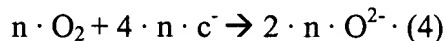
The criteria for selecting the metal as a secondary fuel according to the invention are as follows:

1. At the working temperature, the metal is present in the liquid state.
2. At the indicated working temperature, the thermodynamic affinity (free reaction enthalpy) of the metal to the oxygen is clearly beneath that of the carbon and the carbon monoxide.
3. The elemental metal is, under the given working conditions, electrochemically active, and with the inherent ions that are present in

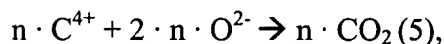
the electrolytic phase, it forms a galvanic potential (electro-motor power) that can be defined and reproduced.

According to the invention, preferably, molten carbonate masses that exhibit a melting point that is as low as possible and metallic ions of the metal that is designated as the secondary fuel, in oxidic form, are well suited as the electrolyte, [such] as binary or tertiary mixtures, with or without additives. In particular, the electrolyte can consist of an equimolecular mixture of sodium carbonate, lithium carbonate, and tin oxide.

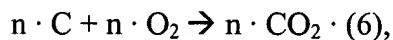
A preferred application of the semi-system according to the invention can be realized by coupling with an oxygen (air) electrode of the known type, whose reaction, which determines the potential, is as follows:



Giving due consideration to the secondary reaction in the molten mass,



the result of (3), (4), and (5) is the gross reaction of the total system (fuel element, fuel cell),



thus, the combustion reaction of the carbon or the cellular reaction of the "classical fuel element," which has not since been realized on the technical scale,, namely a solid carbon/molten mass/oxygen (air) electrode.

In what follows, the invention will be elucidated in greater detail, by means of the drawing, in which:

Fig. 1 shows a schematic representation of a fuel cell that employs a semi-system embodied according to the invention.

Fig. 2 shows a diagram pertaining to the temperature dependency of the free enthalpy of various reactions, expressed here as voltage V at the fuel cell, and

Fig. 3 shows an embodiment form of a semi-system according to the invention, as an object.

Fig. 1 shows a fuel cell in which one of the semi-systems (electrodes) according to the invention is embodied as a fuel conversion element. The cell contains a regenerating circuit in which the metal, when changes into ions, Me^{2+} when current flows into the molten salt mass, is continually reconstituted as a result of the carbon C that is introduced.

A preferred embodiment of the semi-system according to the invention works with molten tin (Sn) as a secondary fuel at a working temperature of 900°C and with an equi-molar mixture of Na₂CO₃, Li₂CO₃ and SnO₂ as the electrolyte (molten mass). As can be seen from the diagram in **Fig. 2**, at temperatures above about 600°C, the aforementioned thermodynamic conditions are met in full: the free enthalpy of the reaction $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (represented here as cellular tension), at 900°C, is some 10% higher than that of the reaction $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$ and the free enthalpy of the reactions $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ and $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$, at 900°C, is also still clearly higher than that of the reaction $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$.

Fig. 3 shows an embodiment example of an electrochemical system in which one of the semi-systems is embodied according to the invention. The molten metal **2** is found at the bottom of a crucible **1** made of Al₂O₃ (corundum), which is heated from the outside, and above that, the molten mass **3** of the composition mentioned above. With the aid of a current charge eliminator **5** made of platinum, which is separated from the molten mass by the walls of a small tube **4**, made of Al₂O₃, the metal can be connected electrically. Argon **7**, as an inert gas, is conducted into the crucible through a separate small tube **6**, so that the hot molten mass remains separated from the surrounding environment. Finely ground carbon **8** (anthracite or graphite) is continually introduced through a funnel-shaped device **10**, at a rate that is appropriate to the flow of the current.

The opposite electrode, which is made of platinum, **9**, does not count here as part of the invention; it serves the purpose of demonstrating the capacity of the semi-system to supply the electric current. Depending upon the voltage that is applied (difference of potential) between the current eliminators **5** and **9**, such that a positive voltage is applied to **5**, a current density of up to ca. 1 A/cm² relative to the surface of the boundary between the phases of tin and molten carbonate mass flows through the cell. Assuming adequate introduction of carbon, the level of metal, even after protracted exposure, exhibits no measurable change. Given the aforementioned current density, the difference in voltage between the electrical conductors **5** and **9** lies at 0.92-0.93 V at low exposures, i.e. ca. 0.001 A/cm² at 0.90 V.

An important advantage of the fuel element that employs the semi-system (electrode) according to the invention and an oxygen (air) electrode of the known type, resides in the high degree of thermodynamic effectiveness, which must be defined, in the present case, as the ratio between the free reaction enthalpy ΔG_i of the reaction that provides the current, and the reaction heat W of the combustion of the carbon $C + O_2 \rightarrow CO_2$:

$$Y_{th} \simeq \Delta G_i / W. \quad (7)$$

In the case of the “classic fuel element,” that is, a solid carbon/molten mass/oxygen (air) electrode, the combustion reaction $C + O_2 \rightarrow CO_2$ is, at the same time, also the step that provides the current, and thus

$$\Delta G_i = \Delta G_v, (8),$$

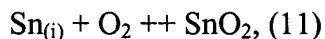
$$\text{such that } \Delta G_v = W - T \cdot \Delta S_v = W - T \cdot (d \Delta G_v/dT), (9)$$

where ΔS_v signifies the increase of entropy or the temperature coefficient, respectively, of the reaction enthalpy. Because the free reaction enthalpy of the combustion of the carbon or rather, the electromotoric force V that is proportional to it is hardly temperature-dependent - as can be clearly recognized in Fig. 2, the thermodynamic degree of effectiveness very nearly approaches the ideal value of $I = (100\%)$.

In the case of the embodiment example, it holds true that

$$\Delta G_i = \Delta G_v - \Delta G_r, (10)$$

where ΔG_i signifies the free reaction enthalpy of the reaction that provides the current



and ΔG_r signifies that of the metal reduction by means of the carbon, which subsequently occurs



The maximum energy that can be used to generate current is diminished here relative to the ideal case by the amount of the free enthalpy of the topped reaction (12). According to **Fig. 2**, ΔG is $\simeq 0.9 \cdot \Delta G_r$, which yields a value for the degree of thermodynamic effectiveness of ca. 0.9 (90% of the primary energy). By comparison, the degree of thermodynamic effectiveness of the heating machines for the purpose of generating the current (after Carnot) is only about 0.6 (60%).

An important advancement of the fuel cell element that employs the semi-system (electrode) according to the invention consists of the great ability to tolerate current loads, which must be regarded as a fundamental prerequisite for using the fuel elements in a linkage of batteries.

Patent Claims

1. An electro-chemical semi-system (electrode) to be used in galvanic high-temperature fuel elements, in which carbon is added to an electrolyte comprised of molten carbonate mass and burned by galvanic means, **characterized by the fact**

-that a metal, which is fluid at the operating temperature and which exhibits a distinctly lesser affinity (free reaction enthalpy) in comparison to carbon or carbon monoxide, is used as a secondary fuel,

-that the molten metallic mass and the molten carbonate mass are placed in a crucible that can be heated and are in direct contact with each other,

-that the molten metallic mass is connected to a shunting electrode,

-that when the current flows, metal from the molten metallic mass makes the transition, in ionic form, to the molten carbonate mass, such that the transition from metal to metallic ions represents the step that determines the potential and provides the current,

-and that solid carbon is added to the molten carbonate mass as a primary fuel, in such a quantity that when the current flows, the quantities and concentrations of the substances that participate in the reaction that provides potential and current remain unchanged by a fuel conversion step, in that the quantity of elemental metal consumed as the current flows is reconstituted by means of an opposite transition of metallic ions to metal due to the chemical reduction of the metallic ions in the molten mass as a result of the carbon that is added.

2. A semi-system according to claim 1, characterized by the fact that it can be combined with known air or oxygen electrodes for the purpose of galvanic combustion of solid carbon.
3. A semi-system according to claim 1 or 2, characterized by the fact that tin is used as a secondary fuel at an operating temperature of ca. 900°C.
4. A semi-system according to the claims 1 through 3, characterized by the fact that the molten carbonate mass contains additives.
5. A semi-system according to one or more of the claims 1 through 4, characterized by the fact that the electrolyte consists of an equimolecular mixture of sodium carbonate, lithium carbonate, and tin oxide.
6. A semi-system according to the claims 1 through 5, characterized by the fact that the crucible consists of corundum.

7. A semi-system according to the claims 1 through 6, characterized by the fact that the shunting electrode consists of platinum.

Accompanied by 3 page(s) of drawings



- Blank page -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Number: **DE 40 04 220 C1**

Int. Cl.⁵: H 01 M 8/14

Date laid open to public inspection: April 18, 1991

DRAWINGS PAGE 1

Oxygen (air) electrode

Waste gases

Carbon
(Primary fuel)

Fuel conversion

Electric circuit

Metallic-Metallic ionic electrons

Molten salt mass (regeneration
circuit

Liquid metal (Secondary fuel)

Fig. 1

11

DRAWINGS PAGE 2

Fig. 2

DRAWINGS PAGE 3

Fig. 3

